

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-097081

(43)Date of publication of application : 14.04.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/40
C08J 7/00
H05K 3/00

(21)Application number : 08-271676

(71)Applicant : TORAY ENG CO LTD
REITETSUKU KK

(22)Date of filing : 20.09.1996

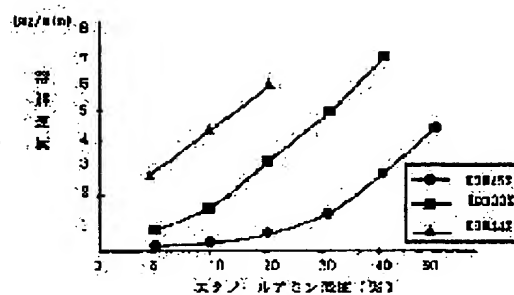
(72)Inventor : SUZUKI ATSUSHI
AIMOTO MAYUMI
KUBOTA TAKASHI
AKITA MASANORI

(54) RESIN ETCHING LIQUID AND ETCHING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an etching liquid which enables etching of a polyimide resin which is difficult for etching with a conventional etching liquid and to obtain an etching method suitable for various states of resins, especially for etching of a polyimide film.

SOLUTION: An etching liquid essentially comprising oxyalkylamine and alkali metal compd., and if necessary, with addition of either or both of urea and org. polar solvent is used. This etching liquid is preferentially used for etching of a polyimide resin which is obtd. by polymn. condensation of biphenyltetracarboxylic acid dianhydride and diaminobenzene and which is considered difficult for etching with a conventional etching liquid. A polyimide film of this resin is preferably dipped in the etching liquid and etched while irradiating ultrasonic waves.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

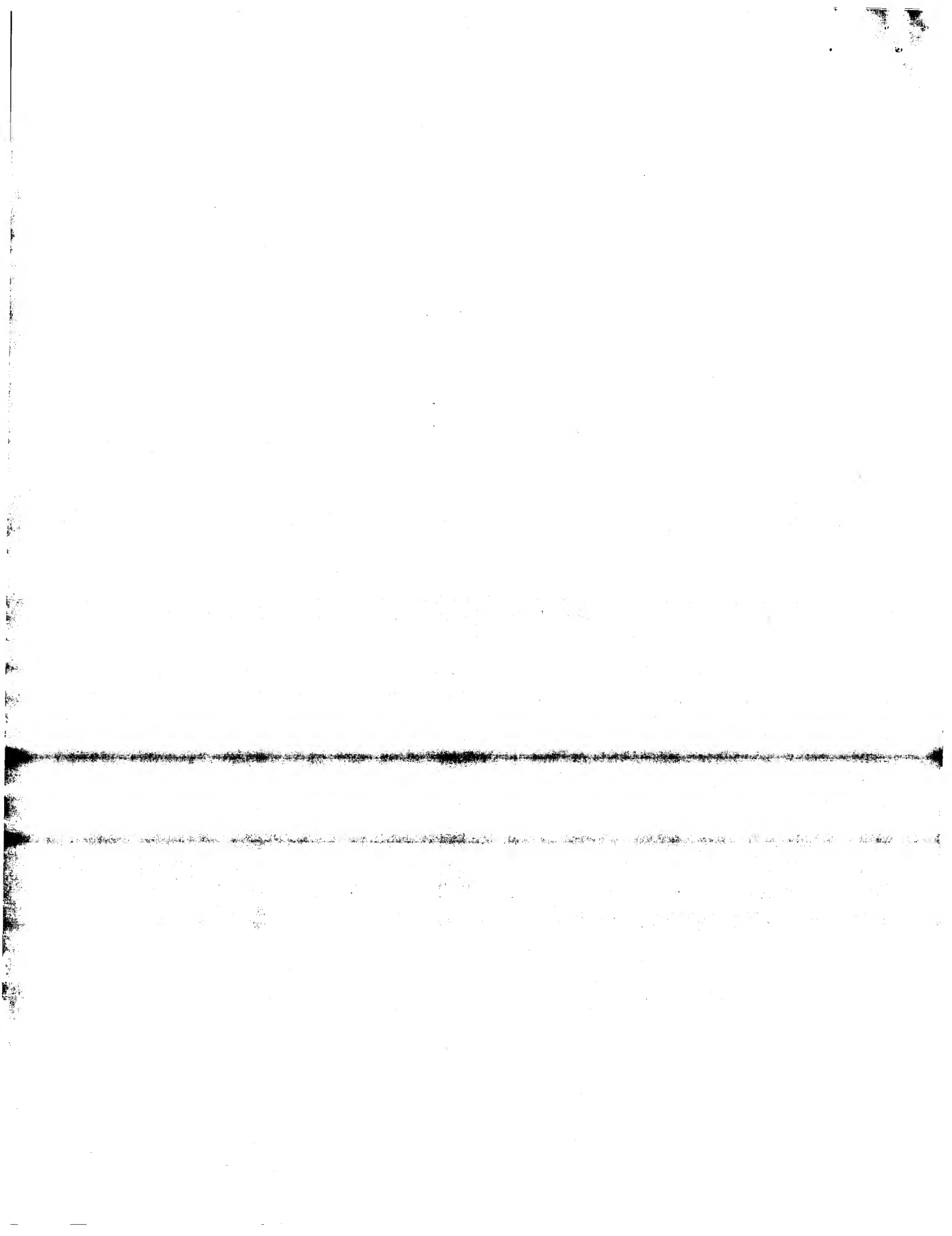
3251515

[Date of registration]

16.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]



Japanese Publication for Unexamined Patent Application

No. 10-97081/1998 (Tokukaihei 10-97081)

A. Relevance of the above-identified Document

This document has relevance to Claims 11 to 18 of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

See the attached English Abstract.

[0016]

[MEANS TO SOLVE THE PROBLEMS]

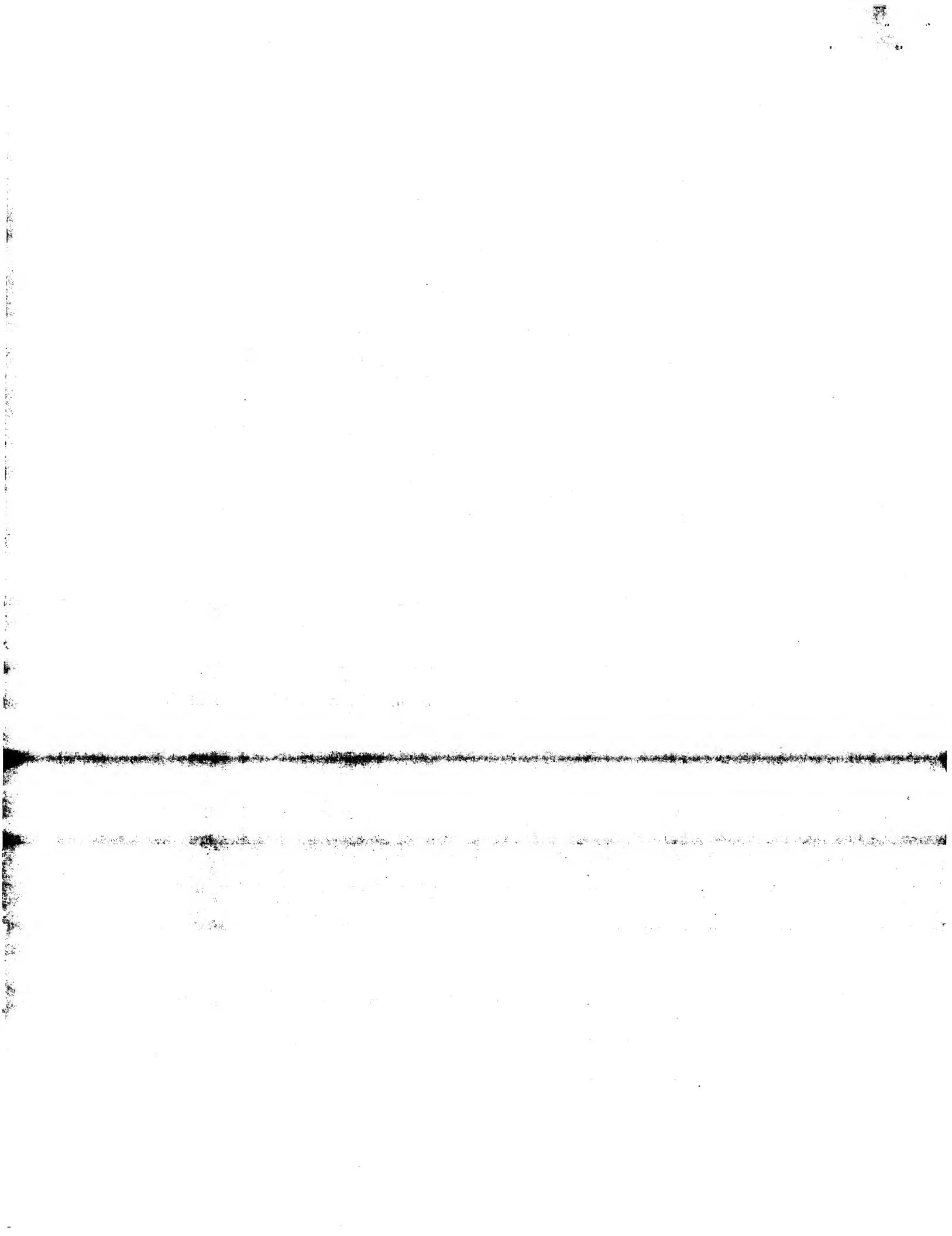
Thus, one of the resin etching liquids of the present invention is, as recited in Claim 1, characterized by containing at least an oxylalkyl amine and an alkali metal compound.

[0017]

Moreover, another one of the resin etching liquids of the present invention is, as recited in Claim 2, characterized by containing urine, in addition to the oxylalkyl amine and the alkali metal compound.

[0018]

Furthermore, another one of the resin etching liquids of the present invention is, as recited in Claim 3, characterized by containing an organic polar solvent in addition to the oxylalkyl



amine and the alkali metal compound.

[0019]

Moreover, another one of the resin etching liquids of the present invention is, as set forth in Claim 1, 2 or 3, as recited in Claim 4, characterized in that the oxylalkyl amine is one of a primary amine and a secondary amine, or a combination thereof.

[0020]

Furthermore, another one of the resin etching liquids of the present invention is, as set forth in Claim 4, as set forth in Claim 5, characterized in that the primary amine is ethanol amine, propanol amine, butanol amine, or N(β -aminoethyl) ethanol amine; and the secondary amine is diethanol amine, dipropanol amine, N-methyl ethanol amine or N-ethyl ethanol amine.

[0021]

Moreover, another one of the resin etching liquid of the present invention, as set forth in Claim 1, 2, 3, 4, or 5, as recited in Claim 6, characterized in that the alkali metal compound is one of potassium hydroxide, sodium hydroxide, and lithium hydroxide, or a combination of thereof.

[0022]

Moreover, one of etching methods of the present invention is, as recited in Claim 7, characterized by etching a polyimide film by using the resin etching liquid as set forth in Claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6, the polyimide film having surfaces, on one of or both of which a resist pattern is formed.

[0025]

[EMBODIMENTS]

A resin etching liquid of the present invention contains an oxylalkyl amine and an alkali metal compound, at least. The oxylalkyl amine is one of a primary amine and a secondary amine that are water-soluble and have an amino group and a alcoholic hydroxide group in one molecule.

[0026]

Note that the primary amine may be (a) ethanol amine, (b) propanol amine such as n-propanol amine and isopropanol amine, (c) butanol amine such as n-butanol amine and 2-amino-1-butanol, or (d) N(β -aminoethyl) ethanol amine.

[0027]

Those are preferable because those realizes an economical etching speed and prevents deformation of an etching hole. Such an etching hole may be in any shape, such as a circular shape, a rectangular shape, and the like.

[0028]

The secondary amine may be diethanol amine, dipropanol amine, N-methyl ethanol amine or N-ethyl ethanol amine. Those are preferably used because those have good etching property with respect to pyromellitic acid type polyimide resin such as capton and the like, even though those have poor etching property with respect to a polyimide rein that is an excellent chemical resistance, such as *Yu-pi rex S* and the like.

[0029]

As described above, the primary or secondary amine is used, but a tertiary amine containing an alcoholic hydroxide, such as triethanol amine, tripropanol amine, and the like, is not used. This is because the tertiary amine is not preferable because the tertiary amine cannot attain an economical etching speed and possibly swells the polyimide and causes a minute crack.

[0030]

Note that it is only required that concentration of the oxylalkyl amine is in a range of 4% to 70%, preferably in a range of 5% to 40%, with respect to an etching composition aqueous solution. An excessively low concentration of the oxylalkyl amine results in a slow etching speed, whereas a concentration of the oxylalkyl amine of 70% or more results in a low concentration of alkali metal-water compound that is another essential component, thereby resulting in a slow etching speed. Thus, an excessively low concentration and the concentration of 70% or more of the oxylalkyl amine are not preferable.

[0031]

In addition, potassium hydroxide is most preferable as the alkali metal-water compound, for attaining the economical etching speed. However, others, for example, sodium hydroxide and lithium hydroxide, may be used. Those may be used solely or in combination.

[0032]

Moreover, as to the concentration thereof, a solution of 5% to saturation solution at a usage temperature is used. However, an excessively low concentration results in the slow etching speed and increase possibility of deformation (conditions in which predetermined shape or size is not attained) of the etching hole. Whereas, too high concentration possibly causes clogging of a tube when a temperature is low. Thus, such an excessively low concentration and high concentration are not preferable. Therefore, a concentration approximately in a range of 10% to 48% is preferable. Generally speaking, a concentration in a range of 20% to 45% is most preferable, for attaining an economical etching speed and prevention of the deformation of the etching hole.

[0033]

Note that an appropriate temperature should be selected for an etching temperature in accordance with a kind of polyimide to be etched. Generally, the etching temperature is in a range from 20°C to a boiling point in a phase to use. However, it is preferable that the etching temperature is in a range of 30°C to 90°C.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-97081

(43)公開日 平成10年(1998) 4月14日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 F 7/40

5 2 1

G 0 3 F 7/40

5 2 1

C 0 8 J 7/00

C 0 8 J 7/00

A

H 0 5 K 3/00

H 0 5 K 3/00

K

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平8-271676

(22)出願日 平成8年(1996) 9月20日

(71)出願人 000219314

東レエンジニアリング株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目4番18号

(三井ビル2号館)

(71)出願人 594066132

レイテック株式会社

埼玉県川越市芳野台1丁目103番54

(72)発明者 鈴木 篤

埼玉県川越市芳野台1丁目103番54 レイ

テック株式会社内

(72)発明者 相本 真由美

埼玉県川越市芳野台1丁目103番54 レイ

テック株式会社内

最終頁に続く

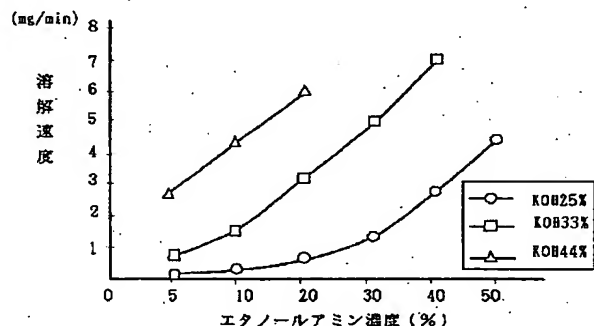
(54)【発明の名称】 樹脂エッチング液及びエッチング方法

(57)【要約】

【課題】 従来のエッチング液ではエッチングが困難なポリイミド樹脂についてもエッチングが可能なエッチング液、及び各種形態の樹脂の内、特に、ポリイミドフィルムのエッチングに好適なエッチング方法を得る。

【解決手段】 オキシアルキルアミン及びアルカリ金属化合物を主成分とし、必要に応じて尿素、有機極性溶媒のいずれか一つ又は両方を添加せしめたエッチング液を用いる。なお、このエッチング液は、従来のエッチング液によってはエッチングが困難な、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とジアミノベンゼンとの重縮合により得られるポリイミド樹脂のエッチングに優先的に用いられ、このような樹脂製のポリイミドフィルムについては、エッチング液中に浸漬し、かつ、超音波を照射してエッチングするのが好ましい。

ユービレックスSに対する溶解速度 (80℃エッチング液100g)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともオキシアルキルアミン及びアルカリ金属化合物を含有していることを特徴とする樹脂エッチング液。

【請求項2】 オキシアルキルアミン及びアルカリ金属化合物に加えて尿素を含有していることを特徴とする請求項1に記載の樹脂エッチング液。

【請求項3】 オキシアルキルアミン及びアルカリ金属化合物に加えて有機極性溶媒を含有していることを特徴とする請求項1に記載の樹脂エッチング液。

【請求項4】 オキシアルキルアミンが、第1級アミン又は第2級アミンのいずれか一方若しくはそれらの混合物であることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の樹脂エッチング液。

【請求項5】 第1級アミンが、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン又はN(β-アミノエチル)エタノールアミンであると共に、第2級アミンが、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン又はN-エチルエタノールアミンであることを特徴とする請求項4に記載の樹脂エッチング液。

【請求項6】 アルカリ金属化合物が、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムのいずれか一つ若しくはそれらの混合物であることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5に記載の樹脂エッチング液。

【請求項7】 請求項1、2、3、4、5又は6に記載の樹脂エッチング液を用いて、両面若しくは片面にレジストパターンを形成したポリイミドフィルムをエッチングすることを特徴とするエッチング方法。

【請求項8】 請求項1、2、3、4、5又は6に記載の樹脂エッチング液を用いて、両面若しくは片面にレジストパターンと同形の金属層パターンを形成したポリイミドフィルムをエッチングすることを特徴とするエッチング方法。

【請求項9】 樹脂エッチング液中に浸漬されているポリイミドフィルムに超音波を照射せしめてエッチングすることを特徴とする請求項7又は8に記載のエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂エッチング液及びエッチング方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、耐熱性や電気絶縁性等の、各種の優れた特性を有するポリイミド樹脂は、エレクトロニクス分野において広く用いられている。例えば、フレキシブルプリント基板やTABテープ等に用いられている。

【0003】なお、ポリイミド樹脂は、フィルム体、シート体、コーティング剤等の各種形態で用いられているが、フィルム体の場合においては、その単体としての形

態のみならず、フィルムの表面に、銅箔を接着剤で貼着したり或いは銅スパッタリング-銅電解メッキを施したり、更には、銅箔上にポリイミド樹脂をキャスト若しくはコーティングする等といった所謂、積層体の形態としても用いられている。

【0004】その為、このような基材が、関係各社から数多く市販されている。例えば、ポリイミドフィルム単体の代表例として、カプトン(米国のデュボン社製の商品名)、ユービレックスR(宇部興産株式会社製の商品名)、アビカル(鐘淵化学株式会社製の商品名)が挙げられる。

【0005】また、銅箔上にポリイミド樹脂をキャスト成形して成る物の代表例として、ネオフレックス(三井東圧化学株式会社製の商品名)、エスパネックス(新日鐵化学株式会社製の商品名)が挙げられる。

【0006】また、コーティング剤の代表例としてトレニース(東レ株式会社製の商品名)が、更に、ポリイミドボンディングシートの代表例としてUPA(宇部興産株式会社製の商品名)、SPB(新日鐵化学株式会社製の商品名)が挙げられる。

【0007】なお、このように各種形態に用いられているポリイミド樹脂の内、回路基板の基材として用いられているポリイミドフィルムには、スルホールやデバイスホール等が設けられているが、それらは、一般に、化学的エッチング方法により穿設され、かつ、その際、アルカリ-ヒドラジン系のエッチング液が用いられている。

【0008】すなわち、例えば、特開平3-101228号公報において開示されている、ヒドラジン1水酸化物と水酸化カリウムから成るエッチング液、或いは、特開平5-202206号公報において開示されている、水酸化ナトリウム、エチレンジアミン、ヒドラジン1水和物、ジメチルアミン溶液及びN、N-ジメチルホルムアミドから成るエッチング液等が用いられている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところが、このようなヒドラジン系エッチング液は、毒性(発癌性の恐れ)を有していると共に寿命が短い為、液管理に細心の注意を払わなければならない、従って、最適条件下でエッチングを行うことの困難性を有していた。

【0010】加えて、かかるヒドラジン系エッチング液は、ポリイミドフィルムに所定形状の孔を形成する為に用いるマスクとの界面に侵入し易く、従って、特に、ポリイミドフィルムと銅箔とを積層して成る基板の場合において、パターン加工された銅箔をマスクとしてエッチングしようとする、ポリイミドフィルムがエッチングされて貫通孔(エッチング孔)が形成される前に、銅箔とポリイミドフィルムとが剥離して、目的とするエッチング孔の形成が困難な事態が発生し易い欠点も有していた。

【0011】なお、他のエッチング液、例えば、特開昭60-14776号公報において開示されている、尿素とアルカリ金属化合物とから成るエッチング液等も用いられているが、このエッチング液は、前者に比して、エッチング速度が著しく劣ると共にエッチング孔の形崩れ（形状や寸法が所定でない状態）が生じ易く、しかも、エッチング速度を高める為にエッチング温度をより高温に設定すると、尿素が分解して刺激臭の強いアンモニアが発生し、環境衛生上、問題であった。

【0012】更に、これら従来のエッチング液はいずれも、ピロメリット酸二無水物類と芳香族ジアミンとの重縮合により得られるポリイミドフィルム（例えば、前記カプトンや前記アピカル）のエッチングを行うことができて、その種のポリイミドフィルムに比して加熱時の寸法安定性や耐薬品性等において優れ、より一層微細な回路パターンの形成に好適な、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とジアミノベンゼンとの重縮合により得られるポリイミドフィルム、例えば、ユービレックスS（宇部興産株式会社製の商品名）等のエッチングが困難であるといった致命的な欠点を有していた。

【0013】その為、例えば、銅箔と前記ユービレックスSとから成る二層ポリイミドフィルムに、直径200ミクロン以下の微細な貫通孔を穿設する場合等において、コストの高いエキシマレーザ法等による加工が余儀無くされ、この点の解決が強く望まれていた。

【0014】なお、上述のエッチング液以外に、更に、例えば、特開平7-157560号公報の【0068】において開示されている、エタノールアミンを含有のジメチルホルムアミド液が挙げられるが、この液は、有機溶媒不溶性のポリイミド樹脂についてはエッチングが困難なものであって、有機溶媒不溶性のポリイミドフィルムである前記カプトンや前記ユービレックス等に対しては、用いることができない。

【0015】本発明は、このようなことに鑑みて発明されたものであって、ピロメリット酸二無水物類と芳香族ジアミンとの重縮合により得られるポリイミド樹脂のエッチングは勿論のこと、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とジアミノベンゼンとの重縮合により得られるポリイミド樹脂のエッチングに対しても好適なエッチング液、及びそのような樹脂で構成されたフィルム体を迅速、かつ、良好にエッチングすることが可能なエッチング方法を提供すべく鋭意検討の結果、オキシアルキルアミン及びアルカリ金属化合物を含有せしめて成るエッチング液を見出し、本発明を完成したものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明に係る樹脂エッチング液の一つは、請求項1に記載するように、少なくともオキシアルキルアミン及びアルカリ金属化合物を含有していることを特徴とするものである。

【0017】また、本発明に係る樹脂エッチング液の他

の一つは、請求項2に記載するように、オキシアルキルアミン及びアルカリ金属化合物に加えて尿素を含有していることを特徴とするものである。

【0018】また、本発明に係る樹脂エッチング液の他の一つは、請求項3に記載するように、オキシアルキルアミン及びアルカリ金属化合物に加えて有機極性溶媒を含有していることを特徴とするものである。

【0019】また、本発明に係る樹脂エッチング液の他の一つは、請求項4に記載するように、請求項1、2又は3に記載の樹脂エッチング液において、オキシアルキルアミンが、第1級アミン又は第2級アミンのいずれか一方若しくはそれらの混合物であることを特徴とするものである。

【0020】また、本発明に係る樹脂エッチング液の他の一つは、請求項5に記載するように、請求項4に記載の樹脂エッチング液において、第1級アミンが、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン又はN（β-アミノエチル）エタノールアミンであると共に、第2級アミンが、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン又はN-エチルエタノールアミンであることを特徴とするものである。

【0021】また、本発明に係る樹脂エッチング液の他の一つは、請求項6に記載するように、請求項1、2、3、4又は5に記載の樹脂エッチング液において、アルカリ金属化合物が、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムのいずれか一つ若しくはそれらの混合物であることを特徴とするものである。

【0022】また、本発明に係るエッチング方法の一つは、請求項7に記載するように、請求項1、2、3、4、5又は6に記載の樹脂エッチング液を用いて、両面若しくは片面にレジストパターンを形成したポリイミドフィルムをエッチングすることを特徴とするものである。

【0023】また、本発明に係るエッチング方法の他の一つは、請求項8に記載するように、請求項1、2、3、4、5又は6に記載の樹脂エッチング液を用いて、両面若しくは片面にレジストパターンと同形の金属層パターンを形成したポリイミドフィルムをエッチングすることを特徴とするものである。

【0024】また、本発明に係るエッチング方法の他の一つは、請求項9に記載するように、請求項7又は8に記載のエッチング方法において、樹脂エッチング液中に浸漬されているポリイミドフィルムに超音波を照射せしめてエッチングすることを特徴とするものである。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明に係る樹脂エッチング液は、少なくともオキシアルキルアミン及びアルカリ金属化合物を含有しているが、オキシアルキルアミンは、同一分子中にアミノ基とアルコール性水酸基を有する水溶

性の第一級又は第二級アミンのいずれか一方若しくはそれらの混合物が用いられる。

【0026】なお、第一級アミンとして、エタノールアミン、*n*-プロパノールアミンやイソプロパノールアミンのようなプロパノールアミン、*n*-ブタノールアミンや2-アミノ-1-ブタノールのようなブタノールアミン、又はN(β-アミノエチル)エタノールアミンが挙げられる。

【0027】これらにより、経済的なエッチング速度が得れると共にエッチング孔の形崩れを防止し得るから好ましく、かかるエッチング孔は、円形、角形等、いかなる形状のものであってもよい。

【0028】また、第二級アミンとして、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンが挙げられる。これらは、前記ユービレックスS等のような耐薬品性に優れたポリイミド樹脂に対してはエッチング性が劣るが、前記カプトン等のピロメリット酸系ポリイミド樹脂に対しては良好であるから好ましく用いられる。

【0029】このように、第一級又は第二級アミンを使用し、アルコール性水酸基を有する第三級アミン、例えば、トリエタノールアミンやトリプロパノールアミン等を使用しないのは、これらによつては、経済的なエッチング速度が得られず、また、ポリイミド樹脂を膨潤させ、かつ、微小クラックを生じさせたりすることがあるので、好ましくないからである。

【0030】なお、オキシアルキルアミンの濃度は、エッチング組生物水溶液に対して4%~70%、好ましくは5%~40%であればよい。オキシアルキルアミンの濃度が低すぎるとエッチング速度が遅くなり、70%以上を超えると、他の必須成分であるアルカリ金属水化合物の濃度が下がり、エッチング速度が遅くなるから好ましくない。

【0031】加えて、アルカリ金属水化合物は、水酸化カリウムが、経済的なエッチング速度を得る点で最も好ましいが、他のもの、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムも用いることができ、かつ、これらは、単独又は混合して用いることができる。

【0032】また、その濃度は、5%から、その使用温度での飽和溶液が用いられるが、濃度が低すぎるとエッチング速度が遅くなると同時にエッチング孔の形崩れ(形状や寸法が所定でない状態)が生じ易くなるので好ましくなく、反対に、濃すぎると、温度が低くなった時に配管などの詰まりを生ずる恐れがある為、10%~48%程度が好ましい。一般的には、経済的なエッチング速度を得ると共にエッチング孔の形崩れを防止することからして、20%~45%が最も好ましい。

【0033】なお、エッチング温度は、エッチングしようとするポリイミド樹脂の種類に応じて適切な温度を選択する必要がある。一般には、20℃から、用いる系の

沸点までの範囲であるが、好ましくは30℃~90℃である。

【0034】また、ポリイミドフィルムを片面からエッチングする場合、貫通されたエッチング孔の上下の径の差としてのテーパが生じ易いが、かかるテーパを小さくする為に、尿素の添加が有効である。

【0035】なお、尿素を添加しても、エッチング速度は変わらない。また、その分解が抑制されるので、アンモニア臭を少なくすることができる。何故ならば、オキシアルキルアミンを用いる本発明に係るエッチング剤は、従来のヒドラジン系エッチング液より穏和な条件下で用いることができるからである。

【0036】また、エッチング液に有機極性溶媒を添加混合することによって、エッチング孔の壁面を平滑にすることができると共にエッチング残さを除去することができるから、必要に応じて混合するのが好ましい。かかる有機極性溶媒として、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)が好適である。なお、尿素と有機極性溶媒の両方を添加してもよい。

【0037】また、本発明に係る樹脂エッチング液は、フィルム体のみならず、いかなる形態のポリイミド樹脂に対しても使用することができるが、好ましくは、フィルム体に対して用いられる。

【0038】また、必要に応じて、ポリイミド樹脂以外の樹脂に対して用いてもよいが、好ましくはポリイミド樹脂、特に、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物又はそのエステル等とジアミノベンゼンとの重縮合により得られる、例えば、前記ユービレックスS等のような耐熱性、寸法安定性及び耐薬品性に優れているポリイミド樹脂、すなわち、従来のヒドラジン系エッチング液やアルカリ-尿素系エッチング液ではエッチングが困難であったポリイミド樹脂が優先的に選択される。

【0039】しかし、他のポリイミド樹脂、例えば、ピロメリット酸二無水物類と芳香族ジアミンとの重縮合により得られるポリイミド樹脂(例えば、前記カプトンや前記アピカル等)についても、上述の従来のエッチング液でエッチングする場合に比して、より穏和な条件下、短時間で良好にエッチングすることができるから、好ましい。

【0040】なお、本発明に係る樹脂エッチング液を用いてエッチングするポリイミドフィルムは、その両面若しくは片面にレジストパターンを形成したポリイミドフィルム、又は、その両面若しくは片面にレジストパターンと同形の金属層パターンを形成したポリイミドフィルムのいずれであってもよい。

【0041】すなわち、前者にあつては、そのフィルム表面に直接、レジストパターンが形成されたポリイミドフィルムが用いられると共に後者にあつては、フィルム表面上に銅等の金属層を介在させてレジストパターンが形成されたポリイミドフィルムが用いられるが、いずれ

においても、露出されているフィルム部分をエッチングして所定のエッチング孔を形成することができる。

【0042】また、その際、超音波を照射しながらエッチングしたり或いはノズル（好ましくはスプレーノズル）を介してエッチング液をエッチング箇所に噴射するのが好ましい。何故ならば、このような方法でエッチングすることにより、エッチング時間の短縮化が図れると共に微細パターンの形成作業の容易化が図れるからである。

【0043】なお、エッチング液が劣化されるのを避ける為に、ノズル式よりも超音波式の方が好ましく、超音波式の場合においては、超音波発振器及び／又はプロペラ式や噴流式等の攪拌装置を装着した処理槽中のエッチング液に、エッチングしようとする対象物を浸漬せしめて行えばよい。その際、超音波照射だけを行ったり、或いは攪拌だけを行ってもよいが、超音波照射及び攪拌を一緒に行うのが最も好ましい。

【0044】何故ならば、エッチング孔の形崩れの発生防止及びテーパを一層小さくすることができるからである。なお、攪拌だけを行うよりも、超音波照射だけを行う方が、エッチング孔の形崩れ防止に役立つ。

【0045】図1において、超音波式のエッチング態様が示されているが、処理槽1中のエッチング液2にエッチング対象物3（例えば、ポリイミドフィルムの試片）が浸漬され、槽底に装着されている超音波発振器4より超音波が照射される。なお、エッチング液2は、ヒータ6で加熱されて所定液温に保たれると共にプロペラ式攪拌装置5により攪拌される。

【0046】よって、本発明に係る樹脂エッチング液を用いて各種形態のポリイミド樹脂を良好にエッチングすることができる。例えば、金属ベースの半導体パッケージに対しても好適である。

【0047】このような半導体パッケージは、電磁波シールドを施し、放熱性のよい実装を行うことができる為、高密度実装の用途に適しており、搭載された半導体チップ、導体回路、複数の外部接続端子及び必要箇所を絶縁層で被覆した金属基板で構成され、かつ、かかる絶縁層が1層若しくは複数層形成されていると共に各絶縁層上に導体回路が形成されている。

【0048】その為、絶縁層を構成する為の材料としてポリイミドフィルムが好適とされて、これにスルホールやビアホールの穿設が必要とされているが、本発明に係る樹脂エッチング液によると、それにスルホール等を形崩れを防止しながら経済的にエッチングすることができる。

【0049】また、導体回路、複数の外部接続端子及び絶縁層で構成されたプリント配線回路板においても、かかる絶縁層が1層もしくは複数層形成されていると共に各絶縁層上に導体回路が形成されているから、その構成材料としてポリイミドフィルムが好適とされているが、

本発明に係る樹脂エッチング液によると、それにスルホール等を形崩れを防止しながら経済的にエッチングすることができる。

【0050】なお、周知のように、高密度実装用のプリント配線回路板は、各種方法により製造、すなわち、導体基板上に電解メッキ法で形成された微細な配線パターンを、金属シート上に形成されたポリイミドフィルムからなる絶縁層上に上記導体基板から熱転写したり、或いは、金属シート上に形成された絶縁層に銅箔を張り合わせた基板の前記銅箔にフォトエッチング法により配線パターンを形成したり、更には、金属シート上に形成された絶縁層にスパッタリング法で銅薄膜を形成した上にフォトメッキ法で配線パターンを形成する等の方法により製造されているが、本発明に係る樹脂エッチング液によると、それらに用いられるポリイミドフィルムを、上述と同様に良好にエッチングすることができる。

【0051】また、耐熱性、寸法安定性及び耐薬品性に優れた前記ユービレックスSのような、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とジアミノベンゼン等から得られるポリイミドフィルムは、絶縁層が1層若しくは複数層形成され、かつ、各絶縁層上に導体回路が形成されたTABテープの、かかる絶縁層を構成する為の材料として好適とされ、しかも、75ミクロン以下の薄膜でも腰が強く寸法安定性に優れている為、パターンの微細加工化の進展に従って、ますます重視されているが、本発明に係る樹脂エッチング液によると、このようなポリイミドフィルムをエッチングすることができて従来、困難であったスルホールやディバイスホール等を、それらの形崩れを防止しながら経済的にエッチングすることができる。

【0052】

【実施例】

【実施例1】…宇部興産株式会社製の厚さ50ミクロンのポリイミドフィルム、すなわち、前記ユービレックスSから10mm×5mmの試験片を作成し、エタノールアミン及び水酸化カリウムを含有のエッチング液100g中でエッチングした。その際、前記試験片の溶解速度を、エッチング液中に含まれる水酸化カリウム及びエタノールアミンの濃度を各種に変化させて測定したが、その結果を図2に示す。

【0053】エタノールアミン濃度3%では、前記ユービレックスSは溶解せず、5%ではほとんど膨潤することなく溶解し始め、フィルム膜厚が減少した。また、その溶解速度は、水酸化カリウム及びエタノールアミンの濃度が、高いほど大きくなった。

【0054】〔実施例2〜4〕…東洋メタライジング株式会社製のメタロイヤルフィルム（宇部興産株式会社製の厚さ50ミクロンのポリイミドフィルム、すなわち、前記ユービレックスSの片面に8ミクロンの銅箔を形成した商品）の銅箔表面に、東京応化株式会社製のポジ型

レジストPMERを7ミクロン塗布乾燥し、紫外線露光及びアルカリ現像を行って、直径150ミクロンの孔を200ミクロン間隔で配列したレジストパターンを作成した。

【0055】次いで、塩化第二鉄を含有のエッチング液で露出している銅箔をエッチングし、レジストパターンと同形の銅箔パターンを形成した。また、その後、前記

メタロイアルフィルムの、銅箔が形成されていない方のフィルム表面に、PET系のマスキングテープを貼着し、次いで、濃度の異なるエッチング液を用いて80℃でポリイミドエッチングを行った。その結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

実施例	液組成(重量%)			時間 (分)	結 果
	E・A	KOH	水		
2	20	40	40	20	ややテーパの大きい孔
3	33	33	34	13	良好な孔
4	50	25	25	20	同 上

注 E・Aはエタノールアミン

【実施例5】…エタノールアミンに代えてイソプロパノールアミンを用いたこと以外の条件は、実施例3と同一条件でエッチングを行ったところ、良好なエッチング孔を得ることができた。

【0057】【実施例6】…三井東圧化学株式会社製のエッチャーフレックス(米国のデュポン社製の厚さ125ミクロンのカプトンVの両面夫々に、18ミクロンの銅箔を形成した商品)の前記銅箔両面に、東京応化株式会社製のポジ型レジストPMERを塗布乾燥し、紫外線露光及びアルカリ現像を行って直径150ミクロンの孔を200ミクロン間隔で配列したレジストパターンを形成した。次いで、塩化第二鉄を含有のエッチング液で露出している銅箔をエッチングし、レジストパターンと同形の銅箔パターンを形成した。

【0058】なお、ジエタノールアミン50%、水酸化カリウム25%、水25%から成るエッチング液中に、前記パターンを形成したエッチャーフレックスフィルムを揺動させながら60℃で5分間浸漬してエッチングしたところ、銅パターンと同じ寸法で同じ形状の良好なエッジを有するエッチング貫通孔が得られた。

【0059】【実施例7】…ジエタノールアミンに代えてジプロパノールアミンを用いたこと以外の条件は、実施例6と同一条件でエッチングを行ったところ、銅パターンと同じ寸法で同じ形状の良好なエッジを有するエッチング貫通孔が得られた。

【0060】【実施例8】…エタノールアミン50%、水酸化カリウム25%及び水25%から成るエッチング液を用い、超音波発振器を備えたエッチング装置を用い、前記メタロイアルフィルム(実施例2~4において用いたもの)を80℃で20分間エッチングしたところ、銅パターンと同じ寸法で、形状の良好なエッジを有するエッチング貫通孔が得られた。

【0061】【実施例9】…エタノールアミン50%、

水酸化カリウム25%及び水25%から成るエッチング剤を用い、超音波発振器を備えたエッチング装置に、実施例6と同一条件で作成の前記エッチャーフレックスフィルムをセットし、80℃で3分エッチングを行ったところ、銅パターンと同じ寸法、形状の良好なエッジを有するエッチング貫通孔が得られた。

【0062】【実施例10】…エタノールアミン30%、水酸化カリウム17%、N-メチルピロリドン16%、尿素20%および水17%から成るエッチング剤を用い、70℃で8分間エッチングを行ったこと以外の条件は、実施例9と同一条件でエッチングを行い、良好な形状を持ったエッチング貫通孔を得ることができた。

【0063】【実施例11】…エタノールアミン36%、尿素24%、水酸化カリウム20%及び水20%から成るエッチング液を用い、70℃で6分30秒エッチングを行ったこと以外の条件は実施例9と同一条件でエッチングを行い、良好な形状のエッチング貫通孔を得ることができた。

【0064】

【比較例】

【比較例1】…エタノールアミンに代えてヒドラジンをを用いたこと以外の条件は、実施例4と同一条件でエッチングした。20分間処理すると、銅箔とポリイミドフィルム間で剥離が発生し、ポリイミドフィルムもエッチングされていたが、所定形状のエッチング貫通孔が得られなかった。

【0065】なお、エッチング時間を4分に短縮したところ、銅箔とポリイミドフィルム間の剥離が発生しているにもかかわらず、ポリイミドフィルムはエッチングされていなかった。このように、温度及び時間を各種に変化させてエッチングを行ったが、良好なエッチング貫通孔を得ることができる条件を見い出すことができなかった。

【0066】【比較例2】…特開平3-101228号公報の実施例3において記載されているエッチング液、すなわち、ヒドラジン1水和物/水酸化カリウム=100/18.7(重量部)を用い、このエッチング液を用いたこと以外の条件は、実施例4と同一条件でエッチングを行ったところ、銅箔とポリイミドフィルム間で剥離が発生してパターン以外の部分のポリイミドも溶解され、従って、ポリイミドフィルムに孔を良好に貫通させ得る条件を見い出すことができなかった。

【0067】【比較例3】…特開平5-202206号公報の実施例4に記載されているエッチング液、すなわち、水酸化ナトリウム40%水溶液が70vol%、ヒドラジン1水和物が8vol%、エチレンジアミン20%水溶液が22vol%、ジメチルアミン溶液12vol%、N,N-ジメチルホルムアミドが12vol%のエッチング液を用いて、実施例2で作成の、銅箔表面にパターンを形成したメタロイアルフィルムを75℃でエッチングを行ったが、銅箔とポリイミドフィルム間の剥離が発生しないようにポリイミドフィルムに孔を良好に貫通させ得る条件を見い出すことができなかった。

【0068】【比較例4】…ジエタノールアミンを尿素に置き換えたこと以外の条件は、実施例4と同一条件で、銅箔表面にパターンを形成したメタロイアルフィルムを80℃でエッチングを行った。エッチング時間30分でポリイミドフィルムと銅箔パターン界面で剥離が発生し始めているものにも拘らず、エッチングはされなかった。そして、45分経過し、かかる剥離が更に進行したが、ポリイミドフィルムのエッチングは十分でなく、結局、ポリイミドフィルムに孔を良好に貫通させ得ることができなかった。

【0069】

【発明の効果】上述の如く、本発明によると、ピロメリット酸二無水物類と芳香族ジアミンとの重縮合により得られるポリイミド樹脂は勿論のこと、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とジアミノベンゼンとの重縮合により得られるポリイミド樹脂についても良好にエッチングすることができる、汎用性に富んだ樹脂エッチング液を得ることができると共に各種形態の樹脂の内、特に、ポリイミドフィルムのエッチングに好適なエッチング方法が得られる。

【0070】加えて、エッチングに際し、経済的なエッチング速度が得れると共にエッチング孔の形崩れ(形状や寸法が所定でない状態になること)を防止することができ、しかも、エッチング孔のテーバーをより一層小さくすることができると共にその壁面(孔周面)を平滑にすることもできる。

【0071】なお、エッチングに際し、刺激臭の強いアンモニアの発生を少なくし得て環境衛生上の問題も解消することができる。

【図面の簡単な説明】

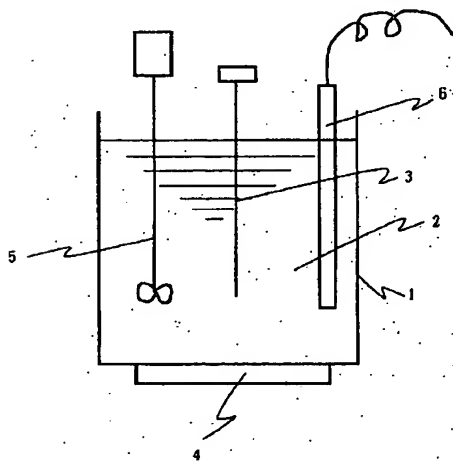
【図1】超音波式エッチング態様を示す図である。

【図2】水酸化カリウム及びエタノールアミンの濃度とポリイミドフィルムの溶解速度との関係を示す線図である。

【符号の説明】

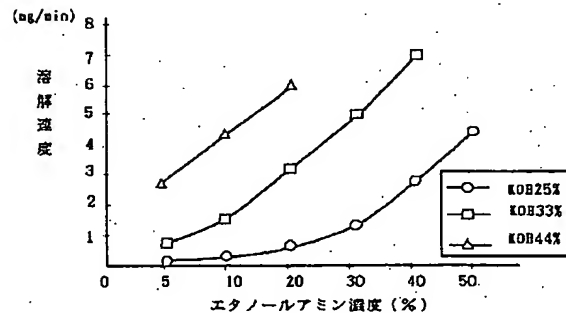
- 1 処理槽
- 2 エッチング液
- 3 エッチング対象物
- 4 超音波発振器
- 5 攪拌装置
- 6 ヒータ

【図1】



【図2】

ユービレックスSに対する溶解速度(80℃エッチング液100g)



フロントページの続き

(72)発明者 久保田 隆
埼玉県川越市芳野台1丁目103番54 レイ
テック株式会社内

(72)発明者 秋田 雅典
滋賀県大津市大江一丁目1番45号 東レエ
ンジニアリング株式会社内